

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-003137

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 03-154428

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1991

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI

TSUBAKI YUICHIRO

SATO YOSHIKO

UEMACHI YASUSHI

KANBARA TERUHISA

TAKEYAMA KENICHI

## (54) SOLID ELECTRODE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase the electric capacity of the title electrode composition making an application of an electrical dual layer comprising an active carbon and a polymer solid electrolyte for the improvement of the workability making the composition flexible.

CONSTITUTION: The title solid electrode is composed by compounding of an active carbon and a solid electrolyte comprising a non-protonic organic solvent melting down alkalic metal salt or ammonium salt gelated using a copolymer of acrylonitrile, acrylic methyl or methacrylic methyl. At this time, the copolymer is affected by the hydroxyl group on the active carbon surface and a carbonic acid group so as to accelerate the gelation of the solid electrolyte for wetting the surfaces inside the pores of the active carbon with the organic solvent melting down the salt inside the pores of the active carbon so that an electric dual layer may be effectively formed along the surfaces inside the pores of the active carbon in large area thereby enabling the large electric dual layer capacity to be obtained. Furthermore, the gelated copolymer can firmly bond the active carbon particles together so that the title electrode composition having the characteristics such as high mechanical strength, excellent workability and flexibility may be formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3424235

[Date of registration]

02.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-3137

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/00	3 0 1	7924-5E		
H 0 1 M 4/02		B 8939-4K		
4/58		8520-4K		
10/40		B 8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-154428	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)6月26日	(72)発明者	外邨 正 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	椿 雄一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	佐藤 佳子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固形電極組成物

(57)【要約】

【目的】 活性炭とポリマー固体電解質より構成される、電気二重層を応用した固形電極組成物の電気容量を増大し、加工性を改善してフレキシブルにする。

【構成】 アルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒をアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてゲル状にした固形電解質と活性炭とを複合化して固形電極を構成する。活性炭表面の水酸基やカルボン酸基が共重合体に作用して固形電解質のゲル化を促進し、活性炭の細孔内部では塩を溶解した有機溶媒が細孔内表面を有機溶媒で濡らすことにより、大面積の活性炭細孔内表面に沿って電気二重層が有効に形成され、大きな電気二重層容量を得ることができる。また、活性炭の表面ではゲル化した共重合体が活性炭粒子を強固に結着し、機械強度、加工性に優れ、可撓性の良い電極組成物を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】活性炭と、MX（Mはアルカリ金属イオンあるいはアンモニウムイオン、Xはその対アニオン）で表される塩と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体、および非プロトン性の有機溶媒を主体としてなる固形電極組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は固体あるいは固形状の、電気二重層キャパシタあるいは二次電池などの電気化学素子に用いられる、活性炭と有機高分子電解質からなる電極組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】活性炭電極は、軽量で高エネルギー密度のキャパシタや、エレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサーなどの電気化学素子が期待できることから、近年、研究開発が盛んに検討されている。

【0003】従来、その電解質としては専ら液体状の電解質が用いられており、代表的なものとしては硫酸や塩を溶解したプロピレンカーボネートなどの有機溶媒溶液がある。また、銅イオン伝導性固体電解質あるいは銀イオン伝導性固体電解質などの常温で固体状の電解質を用いることも提案されている。固体状の電解質を用いると素子全体を固体化することができ、電解液漏れのない信頼性の高い素子を構成することができる。特に、固体状の電解質の中でも可撓性のある、ポリエチレンオキサイドで代表される高分子電解質を用いると、可撓性のあるシート状の活性炭電極を得ることができる。この電極を用いると大面積の柔軟性に優れた固体の電気二重層キャパシタを構成することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、活性炭と混合して用いる高分子電解質としては、どのような高分子電解質でもよいわけではなく、活性炭の細孔内まで十分に入り込み、活性炭表面を十分に覆うものが必要となる。従来から知られていたポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエーテルあるいはポリフォスファゼンに塩を溶解した高分子電解質では、粘性が高く活性炭の細孔にまで十分に入り込まず、大容量が得られ難いという問題がある。さらに、これらの高分子電解質への塩の溶解度は 0.05 mol/l 程度と低く、電気二重層を形成するためには電極中に大量の高分子電解質の混合が必要となり、単位体積あるいは単位重量当りの電極の容量が、液体電解質を用いたものに比べ 10 分の 1 あるいはそれ以下になるという欠点を有しており、可撓性の固体状の高分子電解質を用いる利点が必ずしも生かされていないという課題があった。

【0005】本発明はこのような課題を解決するもので、活性炭電極の細孔にまで十分に入り込むことができ

る固体電解質を用い、液体電解質に近い電極容量の電気化学素子を実現できる固形電極組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような課題を解決するもので、高分子電解質の可撓性で固体状であるという特徴を生かし、しかも液体電解質を用いるキャパシタに匹敵する容量を有する電気二重層キャパシタに用いられる電極組成物を提供するものである。本発明の電極組成物は、アルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒をアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体を用いてゲル状にした固形電解質と活性炭とを複合化したものである。

## 【0007】

【作用】この構成の固形電極組成物では、活性炭表面の水酸基やカルボン酸基が高分子電解質に作用して高分子電解質のゲル化を促進する。その結果、活性炭の細孔内部では塩を溶解した有機溶媒が細孔内部に有効に保持され、細孔内表面を有機溶媒で十分に濡らすことができ、細孔内表面に沿って電気二重層が有効に形成される。活性炭外表面では、活性炭粒子表面の水酸基あるいはカルボン酸基と高分子電解質とのゲル化反応により、共重合高分子が活性炭粒子同志を強固に結着し、機械強度、加工性に優れ、可撓性の良い電極組成物を形成することとなる。

## 【0008】

【実施例】以下に本発明の一実施例を説明する。

【0009】本実施例に用いる活性炭としては、平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  以下、比表面積が 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.5  $\text{ml/g}$  程度の粉末状のもの、あるいは繊維状のものが望ましい。天然の椰子ガラを賦活したもの、あるいはフェーノール樹脂などの合成樹脂を賦活したものなど、何れでも用いることができる。

【0010】アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体は、通常の重合法でアクリロニトリルモノマーとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとを重合することにより得られる。共重合体は分子量が 30,000~100,000 のものが望ましい。アクリロニトリル (AN) とアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチル (MA) との共重合比 (AN/MA) は 50:1~2:1 (モル比) 程度が望ましい。

【0011】非プロトン性の有機溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ジエチレンカーボネート (DEC)、スルホラン (SL)、メチルスルホラン (MSL)、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン (DOX)、ジオキソラン (DOS) などが単独で、あるいは混合して用いられる。特に、ECとS

LあるいはECとPCとの混合溶媒を用いた場合が伝導度が比較的高く、かつ酸化安定性が良いので好ましい。

【0012】非プロトン性有機溶媒に溶解する塩MXとしては、沃化リチウム(LiI)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)などのMがアルカリ金属のLiであるリチウム塩や、Mがテトラアルキルアンモニウムである、過塩素酸テトラエチルアンモニウム[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>]、過塩素酸テトラブチルアンモニウム[(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>]、あるいはホウフッ化テトラエチルアンモニウム[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>]などから選ばれる。

【0013】本発明の固形電解質組成物は例えばつぎのようにして製造される。まず、ECおよびPCよりなる非プロトン性の混合溶媒に、塩としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを加熱溶解して塩の有機溶媒溶液を得る。つぎにこの溶液にアクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体の粉末を添加し、150℃～180℃で加熱して粉末を溶解し、均一で透明な溶液を得る。この溶液をアセトニトリルにより重量で2～3倍になるよう希釈する。希釈溶液と予め加熱乾燥した活性炭粉末とを乳鉢でスラリー状に混合する。得られたスラリーをガラス板上に流延する。室温で乾燥後、60℃～80℃で1 Torrの減圧下で真空加熱乾燥することによりリチウムイオン伝導性の固形電解質組成物が得られる。

【0014】(実施例1) 以下に本発明の一実施例を具体的に説明する。トリフルオロスルホン酸リチウム3.58g、プロピレンカーボネート10.47g、エチレンカーボネート7.86gを混合し、120℃に加熱して均一溶液を得た。この溶液に、分子量6万のポリアクリロニトリルとアクリル酸メチルの共重合体(AN/M A=10/1、モル比)粉末3gを混合し、密封した100mlの三角フラスコ中で150℃に加熱して、共重合体粉末を完全に溶解し粘ちような透明の液体を得た。この液体にアセトニトリルを30g添加し希釈溶液を得た。

【0015】別に、フェノール樹脂を賦活して得たBET比表面積が2500m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.86ml/g、平均粒径が3.0μmの活性炭粉末1.25gと希釈溶液10gとを乳鉢で混合して電極スラリーを得た。電極スラリー約3gを直径が90mmのガラスシャーレに流延し、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥しさらに80℃で5時間真空乾燥することにより、厚さ約200μmの可撓性のあるシート状の固形電極組成物Aを得た。このようにして得られた電極組成物は、見かけは乾いた状態であり液のしみ出しは一切なく、半径10mmの繰り返し曲げ試験100回後においても破損することなく良好な可撓性と機械強度を示した。なお、電極特性\*

\*測定用の電気二重層キャパシタAを構成するための電解質として、希釈溶液10gのみを直径90mmのガラスシャーレに流延し、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥し、さらに80℃で5時間真空乾燥することで、厚さ約300μmのシート状の固形電解質を得た。

【0016】(比較例1) アクリロニトリルとアクリル酸メチル共重合体に代えて、分子量が55,000のポリアクリロニトリルを用いた以外は実施例1と同様にして厚さ約200μmの固形電極組成物Bを得た。このようにして得られた電極組成物は、見かけは乾いた状態であり、液のしみ出しは一切ない。また、実施例1と同様の曲げ試験を行うと、半径20mm以下では破損した。なお、実施例1と同様に、電極特性測定用の電気二重層キャパシタBを構成するための電解質として、希釈溶液10gのみを直径90mmのガラスシャーレに流延し、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥し、さらに80℃で5時間真空乾燥することにより、厚さ約300μmのシート状の固形電解質を得た。

【0017】(比較例2) 分子量が約3,000のポリエチレンオキシドを6.6g、トリレンジイソシアネートを0.5ml、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム0.3gとを10mlのメチルエチルケトンに溶解して得た溶液10gを、実施例1の希釈溶液に代えて用いた以外は実施例1と同様にしてリチウム塩を溶解した架橋ポリエチレンオキシド高分子固体電解質と活性炭よりなる厚さ約180μmの固形電極組成物Cを得た。また、実施例1と同様の曲げ試験を行うと、半径25mm以下では破損した。なお、実施例1と同様に、電極特性測定用の電気二重層キャパシタCを構成するための電解質として、溶液10gのみを直径90mmのガラスシャーレに流延し、40℃の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥しさらに80℃で5時間真空乾燥することにより、厚さ約250μmのシート状の固形電解質を得た。

【0018】(電極特性評価) 実施例1および比較例1、2で得られた電極組成物および固形電解質を、直径13mmの円板状に打ち抜いた。2枚の電極組成物円板で固形電解質円板を挟み込み、さらに全体を2枚の白金円板で挟み、内径が13mmのテフロンでできた円筒内に配置し、電気二重層キャパシタを構成した。素子全体を上下から電極端子用の直径が13mmのステレス棒によりバネを介して押えた状態で電極特性を評価した。このようにして組み立てた電気二重層キャパシタについて、0.27mAの定電流で、0～3.5Vの間で充放電を繰り返し行なった。電極1枚当りの活性炭重量と、電圧が1.5Vから2.5Vの直線部分より算出した容量を(表1)に示す。なお、評価はすべて20℃で行った。

【0019】

【表1】

-----

キャパシタ 活性炭重量(mg) 容量(F) 単位重量当りの容量(F/g)

-----

A 20 0.8 40

-----

B 18 0.25 14

-----

C 22 0.1 4.5

-----

【0020】(表1)に示すように、実施例の電気二重層キャパシタAでは比較例のキャパシタB、Cに較べ極めて大きな容量を与える。

【0021】なお、本実施例では電気二重層キャパシタへの応用について説明したが、本発明の固形電極組成物を対極に用いることで、電気二重層キャパシタの他に、充放電サイクル特性の優れた二次電池、発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子、応答速度の速いグルコースセンサーなどの生物化学センサーなどを得ることができる。また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

【0022】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように本発明によれば、活性炭と、アルカリ金属塩あるいはアンモ\*

\*ニウム塩と、アクリロニトリルとアクリル酸メチルあるいはメタアクリル酸メチルとの共重合体と、非プロトン性の有機溶媒とを複合化した固形電極組成物において、従来の高分子固体電解質を用いた電極に較べ、きわめて大きな電気容量が得られるとともに、機械強度、加工性も優れている。この、固形電極組成物を用いることで固体状の液漏れのない大容量の電気二重層キャパシタを構成することができる。また、電気二重層キャパシタの他に、充放電サイクル特性の優れた二次電池、発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子、応答速度の速いグルコースセンサーなどの生物化学センサーなどを得ることができる。また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

フロントページの続き

(72)発明者 上町 裕史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

※

※(72)発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 竹山 健一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内